

1/1 WPAT - (C) Thomson Derwent

AN - 1981-74998D [41]

TI - Sulphur-coated fertiliser mfr. - by coating seed fertiliser granules with aq. soln. of urea, fertiliser and aldehyde and melt-spraying with sulphur

DC - A97 C04

PA - (UBEI) UBE IND LTD

NP - 2

NC - 1

PN - JP56109888 A 19810831 DW1981-41 10p *

AP: 1980JP-0009368 19800131

- JP85005559 B 19850212 DW1985-10

PR - 1980JP-0009368 19800131

IC - C05G-003/00

AB - JP56109888 A

Aq. soln. obtd. by mixing a 50-95 wt.% aq. urea soln. with 0.5-10 pts. wt. (based on 100 pts. wt. urea) a water-soluble fertilizer, e.g. ammonium sulphate, potassium chloride, ammonium chloride, potassium sulphate, ammonium phosphate, calcium chloride, etc., and 0.05-10 pts. wt. (based on 100 pts. wt. urea) aliphatic aldehyde, e.g. formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, propionaldehyde, butylaldehyde, etc. and/or polyvinyl alcohol, is coated on the surfaces of seed fertilizer granules, and then the seed fertilizer granules so coated are further coated with S by a method in which S melted at 125-200 deg.C is sprayed onto the surfaces of the seed fertilizer granules, or other methods.

- No sealants, diatomaceous earth, white carbon, etc. are required. Peeling and cracking does not occur in the sulphur coat. The S- coated fertilizer does not float on water surface even when applied in paddy fields, etc.

MC - CPI: A05-B A05-B03 A10-E09B A11-B05D A12-W04 C04-C03B C05-A01A C05-A01B C05-B02A2 C05-C03 C05-C06 C10-A13C C10-D01 C12-M11 C12-N09 C12-N10

UP - 1981-41

UE - 1985-10

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—109888

⑥Int. Cl.³
C 05 G 3/00識別記号
1 0 3庁内整理番号
7055—4H⑬公開 昭和56年(1981)8月31日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全10頁)

⑭硫黄被覆肥料の製造方法

①特 願 昭55—9368

②出 願 昭55(1980)1月31日

⑦発 明 者 河野尚志

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 中川良二

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 中井成行

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 高田穰

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 久富勝機

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 野村隆

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 嶺村則道

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑦出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硫黄被覆肥料の製造方法

2. 特許請求の範囲

濃度が50～95重量%の尿素水溶液に、この尿素水溶液中の尿素100重量部当り、水溶性無機質肥料0.5～10重量部と脂肪族アルデヒドおよび/またはポリビニルアルコール0.05～10重量部とを混合して得られる尿素混合物の溶液を、種肥料粒子に付着させて該粒子を被覆した後、被覆物を硫黄で被覆することを特徴とする硫黄被覆肥料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、緩効性肥料、詳しくは粒状肥料を硫黄で被覆した硫黄被覆肥料を製造する方法の改良に関するものである。

粒状肥料、例えば粒状尿素を硫黄で被覆して緩効性にした硫黄被覆肥料は、約20年前にアメリカのテネシー河流域公団(TVA)で開発された。

しかしながら硫黄被覆肥料には、(1)硫黄と肥料

(1)

粒子との接着性があまりよくない、(2)肥料粒子を硫黄で完全に被覆するには、硫黄被覆肥料中に占める被覆硫黄量が20～30重量%と多くなり、窒素、リン、カリなどの肥効成分量が少なくなる、(3)輸送、貯蔵などの取扱ひ中に硫黄被膜に亀裂が生じたり、硫黄被膜がはくりしたりして、水中、例えば水田に施肥した場合、肥効成分が早期に溶出してしまい、所期の緩効性が失われやすいだけでなく、残った硫黄殻に気泡が残存して硫黄殻が浮上し、穀が風で水田の片角に吹き寄せられて、あたかも散布むらが生じているかのごとき感じを与えたりして、商品価値が劣るなどの難点があつた。

それ故、硫黄被覆肥料の前記難点を改善する方法が種々提案されている。例えば特公昭48-1144号公報、特公昭54-817号公報などでは、粒状肥料を硫黄で被覆した後、被覆物をさらに石油樹脂5～50重量%を含む石油ワックスやワックスと潤滑油との混合物などのシーラント(完封剤)で被覆する方法が提案されている。し

(2)

かしこの方法では、前記(1)～(2)の難点は勿論のこと、(3)の難点についても十分な改善をはかることはできず、またシラントが粘着剤の作用を示すため、シラントでの被覆時および被覆後においても肥料粒子の集塊化が生じやすく、被覆操作が容易でないだけでなく、被覆後にけいそう土、タルク、ホワイトカーボンなどの粉末物質でその表面を再度処理しなければならないという欠点がある。

この発明者らは、シラントを使用せずに、硫黄被覆肥料の前記(1)～(3)の難点を改善することを目的として鋭意研究を行なつた。

その結果、濃度が50～95重量%の尿素水溶液に、この尿素水溶液中の尿素100重量部当り、水溶性無機質肥料0.5～10重量部と脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコール0.05～10重量部とを混合して得られる尿素混合物の溶液を使用して、一度肥料粒子を被覆し、前記尿素混合物の被覆層を形成させた後、硫黄で被覆すると、前記目的を達成できる硫黄被覆肥料を製造

(3)

この発明の前記目的は達成できない。

第1図は、硫黄被覆肥料15gを30℃の水300ml中に24時間浸漬したときの硫黄被覆肥料中の窒素成分の溶出曲線であり、硫黄被覆肥料中に占める被覆硫黄量(重量%)と窒素成分の溶出率(重量%)との関係を示したものである。

第1図において、曲線Aは、濃度が85重量%の尿素水溶液に、この尿素水溶液中の尿素100重量部当り、硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5重量部と濃度が35重量%のホルムアルデヒド水溶液をホルムアルデヒド換算で4重量部混合して得られる尿素混合物の溶液を、粒径0.5～1.6mmφの尿素粒子(種肥料粒子)に付着させて粒径2.83～4.0mmφの粒子に造粒して種肥料粒子を被覆した後、被覆物を硫黄で被覆して得たこの発明の方法による硫黄被覆肥料の窒素成分の溶出曲線である。また曲線Bは、硫酸アンモニウムを混合しなかつた場合は、すなわち最初に尿素水溶液とホルムアルデヒド水溶液とを混合した溶液を尿素粒子に付着させて尿素粒子を被覆した場合は、この発

(5)

できることを知り、この発明に到つた。

この発明は、濃度が50～95重量%の尿素水溶液に、この尿素水溶液中の尿素100重量部当り、水溶性無機質肥料0.5～10重量部と脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコール0.05～10重量部とを混合して得られる尿素混合物の溶液を、種肥料粒子に付着させて該粒子を被覆した後、被覆物を硫黄で被覆することと特徴とする硫黄被覆肥料の製造方法に関するものである。

この発明においては、肥料粒子を硫黄で被覆するに先だつて、前記尿素混合物の溶液を肥料粒子(種肥料粒子)に付着させて肥料粒子を被覆することが特に重要である。

例えば、水溶性無機質肥料が混合されていない溶液、換言すると尿素水溶液と脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコールとを混合した溶液を肥料粒子に付着させて肥料粒子を被覆した後、硫黄で被覆したのでは、硫黄被膜がハクリしやすく、また第1図からも明らかであるように、

(4)

明の方法と同様にして製造した硫黄被覆肥料の窒素成分の溶出曲線である。また曲線Cは、硫酸アンモニウムおよびホルムアルデヒド水溶液を混合しなかつた場合は、すなわち最初に尿素水溶液を尿素粒子に付着させて尿素粒子を被覆した場合は、この発明の方法と同様にして製造した硫黄被覆肥料の窒素成分の溶出曲線である。

第1図の硫黄被覆肥料中の窒素成分の溶出曲線A～Cから、被覆硫黄量が多くなるにしたがつていずれの硫黄被覆肥料の場合でも窒素成分の溶出が抑制される傾向を示すことがわかるが、この発明の方法による硫黄被覆肥料の場合(曲線A)、曲線Bおよび曲線Cとの比較からも明らかであるように、従来よりも少ない被覆硫黄量で窒素成分の早期溶出を著しく改善できることがわかる。なお硫酸アンモニウムを混合しなかつた硫黄被覆肥料の場合(曲線B)は、硫酸アンモニウムとホルムアルデヒドを混合しなかつた硫黄被覆肥料の場合(曲線C)よりもいくぶん少ない被覆硫黄量で窒素成分の早期溶出をかなり抑制できるが、いま

(6)

だ十分に抑制できるとはいえず、また前記したように取扱ひ中に硫黄被膜がハクリしやすく、この発明の目的を達成できない。

この発明によると、(イ)シーラントやけいそう土、タルク、ホワイトカーボンなどを使用する必要がない、(ロ)少ない被覆硫黄量で窒素、リン、カリなどの肥効成分、特に溶出しやすい窒素成分の早期溶出が著しく改善された緩効性の硫黄被覆肥料を容易に製造できる、(ハ)取扱ひ中における硫黄被膜の亀裂、ハクリなどが生じ難い硫黄被覆肥料を製造できる、(ニ)前記尿素混合物の溶液は、その大部分が尿素であるため、種肥料粒子として尿素粒子を使用すると、肥効成分、特に窒素成分量の高い窒素系の硫黄被覆肥料を製造できる、(ホ)機械的強度が高く、また水田に施肥しても硫黄殻が浮上し難い硫黄被覆肥料を製造できるなど従来法では達成できない特長があり、また次に詳記するような利点がある。

この発明において使用する尿素水溶液は、濃度が50～95重量部、好ましくは70～90重量部(7)

できなくなるので適当でない。また使用量が多すぎると、尿素水溶液に均一に溶解、混合させ難くなつたり、窒素成分の含有量が低下するので適当でない。

水溶性無機質肥料の代表的なものとしては、例えば硫酸アンモニウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸カリウム、磷酸アンモニウム、塩化カルシウムなどを挙げることができ、これらは複数種使用してもさしつかえない。水溶性無機質肥料のなかでも特にすぐれた効果を示すものは、硫酸アンモニウム、磷酸アンモニウムおよび塩化カリウムである。

またこの発明において使用する脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコールは、種肥料粒子、なかでも尿素粒子との接着性の改善、尿素粒子および硫黄被覆肥料の機械的強度の向上、硫黄殻の浮上防止、肥効成分の溶出量の調節などにおいて重要な役割をはたすが、その使用量は、前記尿素水溶液中の尿素100重量部当り、0.05～10重量部、好ましくは0.1～8重量部が適当

(9)

なもののが適当である。濃度が低すぎると、尿素混合物の溶液を使用して種肥料粒子を被覆する際に水分の蒸発に多量の熱を必要とし、被覆処理効率も低下するので適当でなく、また濃度が高すぎると水溶性無機質肥料を均一に混合し難くなつたり、尿素結晶が析出したり、またビュレットが生成したりするので適当でない。尿素水溶液は、粉状または粒状の尿素を水に溶解させて前記濃度のものに調製して使用してもよいが、一般には尿素合成装置から得られる濃度70～75重量部のものを直接使用するのが便利である。

またこの発明において使用する水溶性無機質肥料は、水に溶解させて尿素水溶液に混合しても、また溶解させずに粉状のものを直接混合してもよい。水溶性無機質肥料の使用量は、前記尿素水溶液中の尿素100重量部当り、0.5～10重量部、好ましくは1～8重量部が適当である。使用量が少なすぎると、特に硫黄との接着性が悪くなり、硫黄被覆肥料の硫黄被膜の亀裂、ハクリなどが生じやすく、また肥効成分の早期溶出を十分に抑制

(8)

である。使用量が少なすぎると、種肥料粒子との接着性が改善されず、また硫黄被覆肥料の見掛密度が小さくなつたり、機械的強度が小さくなつたり、さらには硫黄被覆肥料中に気泡が残存したりして、水田に施肥した場合、硫黄殻が浮上しやすい。また使用量が多すぎると、尿素混合物の溶液粘度が高くなつて種肥料粒子の被覆操作が困難になつたり、所期の緩効性が損われたりして、この発明の前記目的を十分に達成できなくなるのであまり適当でない。

この発明において使用する脂肪族アルデヒドとしては、炭素数1～4のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドなどが適当であり、これらのアルデヒドのなかでも特にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは、水に対する溶解性がすぐれているので水溶液として使用することができ、均一に尿素水溶液と混合することが容易であり、また尿素との反応性もすぐれているので好適である。脂肪族アルデヒドは、一般には脂肪族アルデヒドを25

(10)

～85重量%含有する水溶液として使用するの
がよい。

またこの発明において使用するポリビニルアルコールは、水に難溶性のものでよいが、易溶性のものの方が尿素水溶液と均一に混合できるので好ましく、一般にはポリビニルアルコールの粉末を直接尿素水溶液に混合するが、水溶液にして混合してもよい。

前記尿素水溶液に水溶性無機質肥料と脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコールとを混合する際の混合順序は特に制限されず、いずれの順に混合してもさしつかえない。また混合する際の混合温度は、一般には50～120℃が適当である。混合によつて得られる尿素混合物の溶液は、その大部分は尿素で、その他主として脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコールおよびこれらと尿素との反応生成物、水溶性無機質肥料、水などからなっているが、水の含有量が多すぎると種肥料粒子の被覆時に水の蒸発に多量の熱を必要とし、また種肥料粒子の被覆処理効

(11)

率に尿素混合物の溶液を噴霧し、該粒子に前記溶液を付着させて造粒、乾燥し、該粒子に前記尿素混合物の被覆層を形成させる方法をとるのがよい。

この発明において、種肥料粒子の被覆は、前記方法で実施できるが、特に好ましい被覆方法としては、濃度が50～95重量%の尿素水溶液に、この尿素水溶液中の尿素100重量部当り、水溶性無機質肥料0.5～10重量部と脂肪族アルデヒドおよび／またはポリビニルアルコール0.05～10重量部とを混合して得られる尿素混合物の溶液を、種肥料粒子が対流循環運動しながら流動層を形成している縦型の流動化容器内に、上記流動層の平均温度を50～100℃に保ちながら、不活性ガスを用いて流動化容器の底部に設けられたノズルから噴霧して、種肥料粒子に付着させて造粒、乾燥し、該粒子に前記尿素混合物の被覆層を形成させる方法が好適に採用される。この被覆方法によると、特に種肥料粒子に均一な被覆層を形成させるのが容易で、機械的強度が高く、見掛密度も大きく、また表面に凹凸の少ない球状の硫黄

(13)

率も低下するので適当でなく、また水の含有量が少なすぎると種肥料粒子の被覆操作に困難を伴うので、尿素混合物の溶液中の水の含有量は、5～50重量%、好ましくは10～30重量%に調節するのが適当である。

この発明において使用する種肥料粒子は、窒素、リン、カリなどの肥効成分を含有するものであれば従来公知のいずれの粒状肥料でもよく、その代表的なものとしては、前記水溶性無機質肥料の粒子、尿素粒子などを挙げることができる。種肥料粒子として尿素粒子を使用した場合は、特にこの発明のすぐれた効果が顕著に発現される。種肥料粒子の粒径は、特に制限されないが、一般には0.35mmφ以上、好ましくは0.5～5mmφが適当である。

種肥料粒子に前記尿素混合物の溶液を付着させて該粒子を被覆する方法としては、一般に従来公知の造粒機、例えば転動造粒機、回転ドラム、流動層造粒機、噴流層造粒機などを用い、造粒機に種肥料粒子を入れて回転または流動化させ、該粒

(12)

被覆するに適した被覆物を容易に製造できるという利点がある。

前記好適に採用される被覆方法において、縦型の流動化容器としては、特開昭54-117768号公報に開示された装置が好適に使用される。尿素混合物の溶液は、流動化容器の下部中央に設けられたノズルから不活性ガスを用いて噴霧される。ノズルとしては従来公知の噴霧用ノズルをすべて使用することができるが、二重管式噴霧ノズルを用い、外管から不活性ガスを噴出することによつて尿素混合物の溶液を噴霧させることが好ましい。前記溶液の温度は80～120℃であることが好ましい。

不活性ガスの具体例としては、空気、窒素ガス、炭酸ガス、これらの混合ガスなどが挙げられる。不活性ガスは、造粒によつて被覆された被覆物の乾燥を実質的に阻害しない程度の水分を含んでいてもよい。不活性ガスの噴出圧力は、尿素混合物の液滴の分散性および被覆物の流動層内での乾燥を良くするという点から、1kg/cm²（ゲージ圧）

(14)

以上、特に1.5 kg/cm²（ゲージ圧）以上であることが好ましい。不活性ガスの温度は90～130℃に設定することが好ましい。不活性ガスの温度が過度に低いと、ノズル先端部で尿素混合物の溶液が冷却され、尿素結晶の析出によるノズルの閉塞が生じることがあり、不活性ガスの温度が過度に高いと、尿素的分解によつてビュレットが生成し易くなる。

流動層の平均温度は50～100℃、好ましくは60～80℃の範囲内に保たれることが重要である。平均温度が50℃より低いと、被覆物の乾燥が不十分となり粒子同士の付着によつて大塊が発生し易くなり、平均温度が100℃より高いと、被覆物がその中に含まれている微量の水分によつて熔融状態となり流動化容器の内壁へ付着したり、ビュレットが生成したりする。

種肥料粒子の被覆は流動層内でつきのようにして行なわれる。

尿素混合物の溶液はノズルから噴霧されて液滴となり、この液滴が、対流循環運動をしている流

(15)

流動化容器1の底部には、流動化用ガスの一部を導管2を通じて供給するための逆円錐形の多孔板3、流動化容器1内に供給される全ガスの空塔換算平均ガス流速よりも大きい流速を有する流動化用ガスをガスジェット流として供給するためのガス噴出管4および尿素混合物の溶液を噴霧するための二重管式ノズル5が設けられている。ガス噴出管4内には被覆物を被覆物排出管6に導くための多孔板7が斜めに設けられている。

流動化容器1の上部には種肥料粒子をホッパー8から供給するための供給管9が設けられており、流動化容器1の頂部にはガス排出管10が設けられており、ガス排出管10はサイクロン11に連結している。

種肥料粒子は、ホッパー8からバルブ12、供給管9を経て、あらかじめ流動化用ガスが供給されている流動化容器1内に供給される。流動化用ガスの一部はブロー-13から送られ、導管2を通り、逆円錐形の多孔板3を通して流動化容器1内に供給される。ブロー-14からはガスジェツ

(17)

動層の上昇流にのつた種肥料粒子と接触し、その表面に付着し、ついで水分の蒸発および尿素混合物の造粒が行なわれ、種肥料粒子に尿素混合物の被覆層が形成される。流動層の界面に向つて上昇した被覆物は、ついで流動化容器の内壁に沿つて下降しつつ十分に乾燥される。この被覆物は再度流動層の上昇流にのり、再び尿素混合物の溶液からなる液滴と接触し、以下造粒および乾燥が繰り返されて、尿素混合物の被覆層が次第に厚くなつて、被覆物の粒径は増大していく。種肥料粒子の被覆は回分的に、または連続的に行なうことができる。所定粒径に達した被覆物は、流動化用ガスの流れにさからつて流動化容器の底部に落下してくるので、流動化容器の底部に設けられた被覆物排出管から排出させる。

次に種肥料粒子に尿素混合物の被覆層を形成させ、該粒子を被覆する一実施態様を、第2図に従つて説明する。

第2図は、特開昭54-117768号公報に開示されている流動化容器の断面図である。

(16)

ト流として供給する流動化用ガスの他の一部がガス噴出管4を通り、噴出口15から流動化容器1内に供給される。さらに、ブロー-16からは尿素混合物の溶液を噴霧させると同時に流動化用ガスの残部を構成するガスが、二重管式ノズル5の外管5aから流動化容器1内に供給される。

ガス噴出管4から供給される流動化用ガスの流速は全供給ガスの空塔換算平均ガス流速よりも大きいので、流動化容器1内には種肥料粒子が第2図の矢印方向に対流循環運動する流動層が形成される。

別途調製された尿素混合物の溶液は、ポンプ17から二重管式ノズル5の内管5bを通り、外管5aからのガスによつて流動化容器1内の流動層に液滴として噴霧される。

上記液滴は、対流循環運動をしている流動層の上昇流によつて形成される円柱状の造粒ゾーンで種肥料粒子と接触し、ついで水分の蒸発および種肥料粒子を核とした尿素混合物の造粒が行なわれ種肥料粒子に尿素混合物の被覆層が形成され、被

(18)

被覆物は、流動層の界面しに向つて上昇しながら造粒ゾーンの外側にはずれ、造粒ゾーンの外側を下降し、逆円錐形の多孔板3に沿つてガス噴出管4の噴出口15に戻つてくる。この間に被覆物の乾燥が充分に行なわれる。ガス噴出管4の噴出口15に戻つてきた被覆物は、ガスジェット流によつて上昇し、造粒ゾーンにはこぼれ、以下造粒、乾燥が繰返されて、その粒径を増大していく。

ガス噴出管4からのガスジェット流で流動層内に保持することができないまでに成長した被覆物は、ガス噴出管4の噴出口15から多孔板7上に落下し、多孔板7上でさらに分級され、目的とする粒径にまで成長した被覆物だけが、多孔板7から被覆物排出管6に導かれ、排出量調節器18で調節されて排出される。

流動化容器1内に供給された流動化用のガスは、排ガスとしてガス排出管10を通り、同伴される微量の尿素混合物の微粉をサイクロン11で捕集した後、管19から排出される。

この発明において、種肥料粒子に形成させる尿

(19)

や回転ドラムを用いて硫黄被覆する方法による場合よりも均一な硫黄被膜を有する球状の硫黄被覆肥料が得られる。

この発明において、硫黄被覆肥料中に占める被覆硫黄量は特に制限されないが、第1図からも明らかであるように、従来法よりもはるかに少ない被覆硫黄量で所期の目的を達成できる。

次に実施例および比較例を示す。

各例において、流動化容器としては、第2図に示したものと同型式で、次の仕様の装置を使用した。

流動化容器1の内径：203 mmφ

噴出口15から流動化容器1の頂部までの高さ：2600 mm

噴出口15の内径：69.3 mmφ

二重管式ノズル5の外管5aの外径および肉厚：13.8 mmφ × 2.2 mm

二重管式ノズル5の内管5bの外径および肉厚：8.0 mmφ × 1.0 mm

逆円錐形の多孔板3の孔数および孔径：1300

(21)

尿素混合物の被覆層の厚さは、例えば尿素混合物の溶液の使用量、ガスジェット流の流速などを変えることによつて、自由に調節できる。種肥料粒子に尿素混合物の被覆層を形成させることによつて、硫黄との接着性は著しく改善され、前記被覆層を形成させた被覆物を硫黄で被覆すると、この発明の目的を達成できる硫黄被覆肥料が得られる。

この発明において、種肥料粒子を尿素混合物で被覆した被覆物は、従来公知の硫黄被覆方法、例えば被覆物を転動造粒機、回転ドラム、流動層造粒機、噴流層造粒機などの造粒機に入れ、被覆物を回転または流動化させながら、被覆物に、125～200℃に加熱熔融した硫黄を噴霧する方法によつて硫黄被覆される。また前記種肥料粒子の被覆に使用する例えば第2図に示した縦型の流動化容器を用いて、種肥料粒子のかわりに被覆物を、また尿素混合物の溶液のかわりに125～200℃、好ましくは130～160℃に加熱熔融した硫黄を使用し、種肥料粒子の被覆の場合と同様の方法で被覆物の硫黄被覆を行なうと、転動造粒機

(20)

個 × 1.2 mmφ

逆円錐形の多孔板3の拡がり角度：90度

多孔板7の形状：1辺が1.1 mmの正方形網目を有する金網

多孔板7の傾斜角：30度

また各例において、種肥料粒子としては、噴霧造粒法で製造した粒径0.5～1.6 mmφの尿素粒子を使用した。

また各例において、被覆物の圧縮強度(Kg)は、次のようにして求めた。

粒径2.83～3.36 mmφの被覆物を、40℃の温度の真空乾燥機で5時間乾燥した後、圧縮試験機(木屋式硬度計)で、無作為に選んだ10粒について1粒毎に圧縮強度を測定し、測定値の算術平均値を圧縮強度とした。

また各例において、24時間後の窒素成分の溶出率(重量%)は、硫黄被覆肥料15gを30℃の水300 ml中に24時間浸漬したときに肥料中から水中に溶出した窒素成分であり、また7日後の窒素成分の溶出率(重量%)は、硫黄被覆肥料

(22)

15g を30℃の水300ml中に7日間浸漬したときに肥料中から水中に溶出した窒素成分で、いずれの溶出率も次の式で求めた。

$$\text{窒素成分の溶出率(重量\%)} = \frac{\text{溶出した窒素成分の量(g)}}{\text{全窒素成分の量(g)}} \times 100$$

また各例において、浮上した硫黄殻の浮上率(%)は、前記7日後の窒素成分の溶出率を測定したときに、水上に浮上していた硫黄殻の浮上率であり、次の式で求めた。

$$\text{硫黄殻の浮上率(\%)} = \frac{\text{水面に浮上していた硫黄殻の数}}{\text{試料硫黄被覆肥料粒子の数}} \times 100$$

また各例において、硫黄被覆肥料の被覆硫黄量(重量%)は、硫黄被覆肥料100g中に占める被覆硫黄量である。

また硫黄被覆肥料の硫黄被膜の被膜強度試験後の窒素成分の溶出変化率(%)は、次のようにして求めた。

肥料
硫黄被覆料(粒子)100gを内径70mmφ、長さ200mmのステンレス製パイプ中に封入し、パイプの長手方向に粒子が往復運動するように30

(23)

アルデヒドは濃度35重量%の水溶液として使用し、またポリビニルアルコールは重合度500の水に易溶性のものをそのまま使用した。

流動化容器1の逆円錐形の多孔板3を通して流動化用ガスの一部となる空気(以下、流動化用ガスIという)を、またガスジェット流として噴出口15から流動化用ガスの他の一部となる空気(以下、流動化用ガスIIという)を流動化容器1内に供給した後、種肥料粒子をホッパー8から供給して流動化させ、種肥料粒子が対流循環運動している流動層を形成させた。

噴出口15から30mm垂直に流動化容器1内に突出して設けられている二重管式ノズル5の外管5aから流動化用ガスの残部となる噴霧用ガスを供給し、内管5bから前記尿素混合物の溶液を供給噴霧して種肥料粒子に付着させ、尿素混合物の造粒、乾燥を行ない、種肥料粒子に尿素混合物の被覆膜を形成させた。被覆されて粒径が大きくなった被覆物は、被覆物排出管6から連続的に排出させた。

(25)

rpmの回転速度で1時間パイプを回転させた後、粒子をとりだし、前記と同様の方法で窒素成分の溶出率を測定して求め、被膜強度試験前の窒素成分の溶出率とから次の式によつて、24時間後および7日後の溶出変化率を求めた。

$$\text{溶出変化率(\%)} = \frac{\text{被膜強度試験後の溶出率} - \text{試験前の溶出率}}{1 - \text{試験前の溶出率}} \times 100$$

なお、第1表および第3表において、硫酸アンモニウムは硫安、塩化カリウムは塩化カリ、磷酸アンモニウムはリン安、ホルムアルデヒドはFA、アセトアルデヒドはAAおよびポリビニルアルコールはPVAと略記した。

実施例1～6

(種肥料粒子の被覆)

第1表に記載の濃度の尿素水溶液に、この尿素水溶液中の尿素100重量部当り、第1表に記載の水溶性無機質肥料と脂肪族アルデヒドおよび/またはポリビニルアルコールとを65℃で混合して尿素混合物の溶液を調製した。なお水溶性無機質肥料はいずれも粉末状のものを使用し、脂肪族

(24)

種肥料粒子の被覆操作条件および結果は第1表に示す。

(被覆物の硫黄被覆)

流動化容器1の逆円錐形の多孔板3を通して流動化用ガスの一部となる空気(以下、流動化用ガスIIIという)を、またガスジェット流として噴出口15から流動化用ガスの他の一部となる空気(以下、流動化用ガスIVという)を流動化容器1内に供給した後、前記方法で得られた粒径の大きな被覆物の一部をホッパー8から供給して流動化させ、被覆物が対流循環運動している流動層を形成させた。

噴出口15から30mm垂直に流動化容器1内に突出して設けられている二重管式ノズル5の外管5aから流動化用ガスの残部となる噴霧用ガスを供給し、内管5bから加熱溶融した硫黄を第2表に記載の時間供給噴霧した後、硫黄の供給を中止して被覆物排出管6から硫黄被覆された被覆物、すなわち硫黄被覆肥料をとりだした。

被覆物の硫黄被覆操作条件および各種試験結果

(26)

は第2表に示す。

第2表

被覆物	実施例					
	1	2	3	4	5	6
被覆物の硫黄	供給量(kg)	5	5	9	5	5
硫黄	平均粒径(mmφ)	3.4	3.4	3.4	2.2	3.4
流動化用ガスⅢ	供給量(kg/hr)	3.63	3.50	2.92	3.19	3.29
流動化用ガスⅣ	供給時間(min)	9	1.4	2.3	1.8	1.4
噴霧用ガス	温度(℃)	15.5	15.5	15.5	15.6	15.6
全ガスの空塔換算平均ガス流速(m/sec)	供給量(NL/sec)	32.2	32.2	33.8	31.7	32.1
硫黄被覆操作条件	温度(℃)	55	55	52	53	51
硫黄被覆肥料	温度(℃)	19.1	19.1	19.4	17.7	19.3
硫黄被覆肥料	温度(℃)	10.5	11.4	11.3	10.8	10.9
硫黄被覆肥料	供給量(NL/sec)	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
硫黄被覆肥料	温度(℃)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄被覆肥料	温度(℃)	15.0	15.2	15.2	15.1	15.1
硫黄被覆肥料	供給量(NL/sec)	2.06	2.07	2.12	1.98	2.12
硫黄被覆肥料	温度(℃)	72	7.4	7.0	7.0	7.0
硫黄被覆肥料	供給量(NL/sec)	9.8	12.8	10.2	13.6	13.2
硫黄被覆肥料	温度(℃)	3.4	3.4	3.4	2.2	3.4
硫黄被覆肥料	供給量(NL/sec)	4.5	4.3	3.0	0	1.2
硫黄被覆肥料	温度(℃)	6.0	5.0	4.0	0	3.1
硫黄被覆肥料	供給量(NL/sec)	40.1	38.0	39.7	37.9	38.3
硫黄被覆肥料	温度(℃)	13.5	9.0	12.4	21.7	11.0
硫黄被覆肥料	供給量(NL/sec)	51.0	21.6	50.8	51.2	34.7
硫黄被覆肥料	温度(℃)	0	0	0	0	0

(29)

-490-

第1表

実施例	1					
	1	2	3	4	5	6
尿素水溶液に混合した硫安	87	85	87	87	85	87
水溶性無機肥料の種類	5	5	5	リン安	リン安	リン安
尿素水溶液に混合したAA	FA:4	FA:3	FA:4	FA:5	PVA:0.2	FA:2
PVAの量(重量%)			PVA:0.05			AA:2
種肥料粒子の供給量(kg/hr)	6.0	7.3	5.7	5.6	5.9	7.0
尿素混合物の供給量(kg/hr)	56.8	51.3	43.9	51.5	43.8	42.9
流動化用ガスⅠ	温度(℃)	11.0	10.9	10.9	11.2	11.0
流動化用ガスⅡ	供給量(NL/sec)	25.6	25.6	25.6	23.9	26.0
流動化用ガスⅢ	温度(℃)	95	96	98	98	90
流動化用ガスⅣ	供給量(NL/sec)	27.1	27.1	27.3	27.6	27.4
噴霧用ガス	温度(℃)	95	97	92	92	83
全ガスの空塔換算平均ガス流速(m/sec)	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
流動層内平均温度(℃)	1.4	1.7	1.6	2.0	1.6	1.6
流動層内平均温度(℃)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
流動層内平均温度(℃)	2.08	2.08	2.09	2.03	2.15	2.12
流動層内平均温度(℃)	68	66	67	63	71	70
流動層内平均温度(℃)	15.1	14.6	15.3	15.0	11.6	13.9
平均粒径(mmφ)	2.87	3.05	3.20	3.45	3.09	2.83
堆積密度(g/cm ³)	0.81	0.80	0.82	0.83	0.77	0.79
堆積密度(kg)	4.0	3.0	4.6	4.2	4.3	4.4
被覆物形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状

(28)

比較例1~4

種肥料粒子の被覆操作条件および被覆物の硫黄被覆操作条件を第3表および第4表に記載のようにかえ、実施例1と同様にして種肥料粒子の被覆を行ない、得られた被覆物の硫黄被覆を行なった。結果は第3表および第4表に示す。

(30)

第 3 表

比較例	1	2	3	4
尿素水溶液の濃度(重量%)	85	75	85	84
尿素水溶液に混合した水溶性無機肥料の種類と量(重量部)	無	塩化カリ: 5	無	無
尿素水溶液に混合したPVAおよび/または種肥料粒子の供給量(kg/hr)	無	無	PVA: 0.2 PA: 4	無
種肥料粒子の供給量(kg/hr)	7.8	3.5	7.0	2.2
尿素混合物の溶液温度(°C)	50.0	27.8	51.7	18.6
流動化用ガスⅠ供給量(NL/sec)	11.3	11.2	10.9	11.0
流動化用ガスⅠ温度(°C)	19.6	20.2	25.8	26.2
流動化用ガスⅡ供給量(NL/sec)	6.5	8.7	9.0	8.7
流動化用ガスⅡ温度(°C)	22.7	22.1	27.7	20.5
噴霧用ガス種類	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
噴霧用ガス供給量(NL/sec)	8.3	12.0	8.2	8.6
温度(°C)	2.9	2.0	1.6	1.4
全ガスの空塔換算平均ガス流速(m/sec)	9.7	10.0	10.0	11.6
流動層内平均温度(°C)	1.71	1.71	2.15	1.83
流動層内粒子平均ホルダーアップ量(kg)	6.3	6.8	7.3	6.4
平均粒度(mmφ)	16.2	10.3	14.3	7.9
見掛け密度(g/cm ³)	2.63	2.86	3.02	3.30
圧縮強度(kg)	0.68	0.72	0.66	0.79
被覆物形状	球状	球状	凹凸状	球状

(31)

4. 図面の簡単な説明

第1図は、硫黄被覆肥料の望素成分の溶出曲線で、望素成分の溶出率と被覆硫黄量との関係を示したものである。

第2図は、この発明を実施するに当り好適に使用される流動化容器の断面図である。

A: この発明の方法による硫黄被覆肥料, B: この発明の方法によらない硫黄被覆肥料, C: この発明の方法によらない硫黄被覆肥料, 1: 流動化容器, 3: 逆円錐形の多孔板, 4: ガス噴出管, 5: 二重管式ノズル, 6: 被覆物排出管, 7: 多孔板, 15: ガス噴出口, L: 流動層の界面

特許出願人 宇部興産株式会社

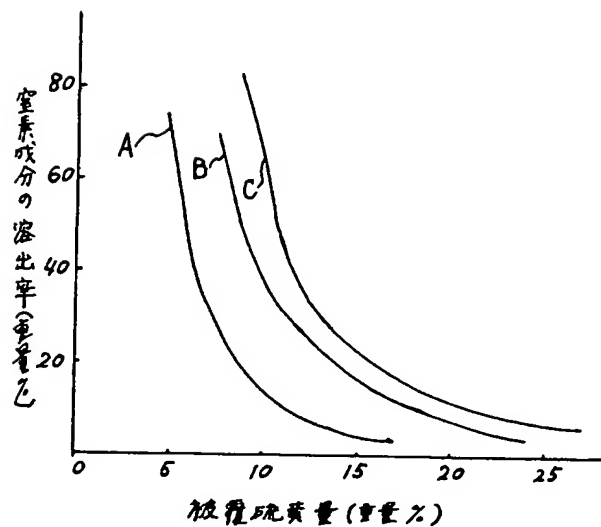
(33)

第 4 表

被覆物	1	2	3	4
被覆物の硫黄被覆操作条件	5	5	6	5
供給量(kg)	3.4	3.4	3.4	3.4
平均粒度(mmφ)	2.61	3.52	2.76	3.14
供給量(kg/hr)	21	1.6	1.8	1.6
供給時間(min)	15.6	15.5	15.5	14.7
温度(°C)	32.5	32.2	33.8	32.6
流動化用ガスⅢ供給量(NL/sec)	5.0	5.0	5.4	5.5
流動化用ガスⅢ温度(°C)	19.3	19.1	19.4	19.3
流動化用ガスⅣ供給量(NL/sec)	1.19	1.10	1.08	1.20
流動化用ガスⅣ温度(°C)	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
噴霧用ガス種類	1.5	1.5	1.5	1.5
噴霧用ガス供給量(NL/sec)	1.51	1.51	1.51	1.51
温度(°C)	2.05	2.05	2.12	2.07
全ガスの空塔換算平均ガス流速(m/sec)	6.7	7.0	7.0	6.9
流動層内平均温度(°C)	14.6	15.1	11.4	13.8
被覆硫黄量(重量%)	3.4	3.4	3.4	3.4
平均粒度(mmφ)	7.15	4.0	6.6	9.5
望素成分の溶出変化率(%)	7.2	2.4	5.1	8.0
全望素成分量(重量%)	39.7	37.1	40.9	39.6
望素成分の溶出率(重量%)	2.0	2.80	2.70	2.80
望素成分の溶出率(重量%)	40.4	66.1	58.0	40.0
浮上した硫黄殻の浮上率(%)	2.0	2.5	1.3	0

(32)

第 1 図



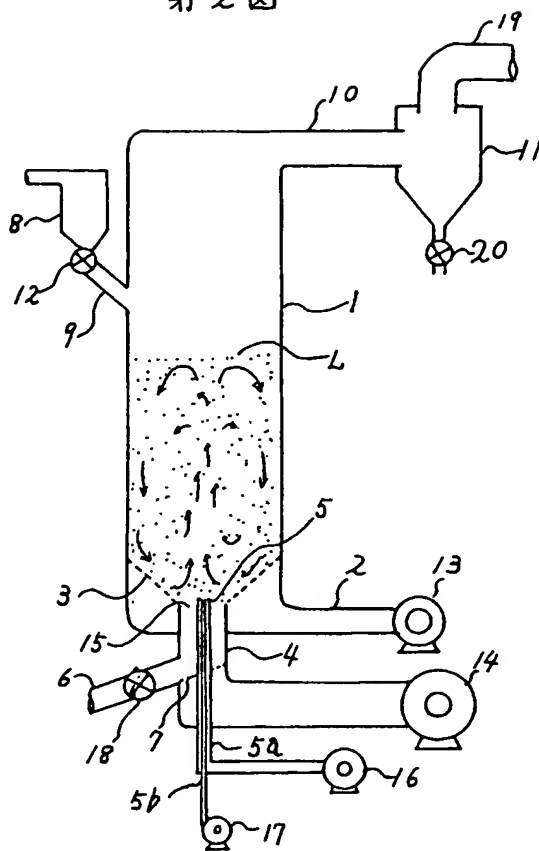
第 1 頁の続き

⑦発 明 者 沢田守彦

宇部市大字小串1978番地の5字

部興産株式会社中央研究所内

第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)